

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **57208210 A**

(43) Date of publication of application: **21 . 12 . 82**

(51) Int. Cl. **B29D 3/02**
// C08J 5/24

(21) Application number: **56094487**

(22) Date of filing: **18 . 06 . 81**

(71) Applicant: **SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO LTD**

(72) Inventor: **NODA MASAYUKI
KARIYA KENICHI
OGATA MASARU
NAKANO KENZO**

(54) MANUFACTURE OF LAMINATED PLATE

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain a laminated plate having excellent accuracy of a thickness, by forming an epoxy resin which is solid at an ordinary temperature incorporated with a discrete short glass fiber together with a photosensitized hardener and a heatsensitized hardener sheet like and forming it by heat and pressure after an ultraviolet ray irradiation.

CONSTITUTION: 100pts.wt. of an epoxy resin which is solid at an ordinary temperature is incorporated with 10W60pts.wt. of a discrete short glass fiber of 0.2W10mm fiber length (A) and a photosensitized

hardener of a triphenylsulfoniumhexafluoro antimonate, etc. (B) and a heatsensitized hardener of a dicyandiamide, etc. (C) and it is formed sheet like. Then, an aimed laminated plate is obtained by heat and pressure forming after an ultraviolet ray irradiation. Also, preferably a glass fiber cloth impregnated with an epoxy resin is arranged on both surfaces of a sheet after ultraviolet ray irradiation and it is formed by heat and pressure.

EFFECT: A laminated plate having excellent accuracy of a thickness is given at a low cost without generating a noxious matter.

COPYRIGHT: (C)1982,JPO&Japio

⑫ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑬公告 昭和61年(1986)8月27日
B 29 D 9/00	CFC	6561-4F	
C 08 J 5/24		6617-4F	
B 29 C 67/14		7180-4F	
B 29 K 63:00			
105:06			

発明の数 1 (全4頁)

⑭発明の名称 積層板の製造方法

⑮特 願 昭56-94487

⑯公 開 昭57-208210

⑰出 願 昭56(1981)6月18日

⑱昭57(1982)12月21日

⑲発 明 者 野 田 雅 之 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神戸電機株式会社内

⑲発 明 者 刈 屋 恵 一 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神戸電機株式会社内

⑲発 明 者 緒 方 優 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神戸電機株式会社内

⑲発 明 者 中 野 健 蔵 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 新神戸電機株式会社内

⑲出 願 人 新神戸電機株式会社 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

審 査 官 松 村 貞 男

1

2

⑳特許請求の範囲

1 繊維長0.2~10mmの非連続ガラス短繊維をエポキシ樹脂100重量部に対し10~60重量部と光活性化硬化剤および熱活性化硬化剤とを配合した常温固型エポキシ樹脂をシート状に成形しこれを紫外線照射後加熱加圧成形することを特徴とする積層板の製造方法。

2 紫外線照射後シート両表面にエポキシ樹脂含浸ガラス繊維布を配置し加熱加圧成形することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の積層板の製造方法。

3 紫外線照射後のシートのフロー値を5~30%にする特許請求の範囲第2項記載の積層板の製造方法。

発明の詳細な説明

本発明は、熱硬化性樹脂を連続押し出ししたシート材料を使用する積層板の製造方法に関するものである。

積層板は周知のごとく補強用基材として紙、布、不織布等を用い、これに熱硬化性樹脂ワニス20を含浸し乾燥して得たプリプレグを所定枚数積層し、加熱加圧して製造される。しかしながら、プ

リプレグの厚みは0.1~0.3mmであるための所要の厚さにするためには複数枚積層しなければならない。さらに、プリプレグを製造する過程においてワニス中の溶剤を揮散させなければならない。これらの工程は経済上及び衛生面から著しく不合理である。

本発明は、かかる問題点を改善するために詳細な検討を行った結果、常温固型エポキシ樹脂に繊維長0.2~10mmの非連続ガラス短繊維をエポキシ樹脂100重量部に対し10~60重量部と、光活性化硬化剤と熱活性化硬化剤を含有させこれをスクリーン押出機にてシート状に成形し、そのシートを紫外線照射後加熱、加圧成形する事により厚み精度のすぐれた積層板を有害物を発生させずに安価に製造する事ができた。

本発明において光活性化硬化剤と熱活性化硬化剤を併用したのは、次の理由による。即ち、熱活性化硬化剤のみを使用した場合、スクリーン押出機にて、シートを成形し、これを加熱加圧成形すると、エポキシ樹脂が硬化する前に圧力によつて流動し、板厚精度が悪く実用に供し得ない。スクリーン押出機内で硬化反応が十分に進むような熱

活性化硬化剤を使用することが考えられるが、スクリーン押出機内での硬化の危険性が大きく、生産性が著しく悪い。一方、光活性化硬化剤のみを使用した場合、紫外線照射の時間を著しく長くする必要があり同時に完全硬化させる事が難しく、耐熱性及び表面に金属箔を同時接着したときのピール強度が弱い。

上記のような理由から、本発明においては光活性化硬化剤と熱活性化硬化剤を併用する事によりスクリーン押出機内で硬化反応があまり進まない低温でシート材料を押し出し、紫外線照射をする事により半硬化シート材料を作製しこれを加熱加圧成形する事により熱活性化硬化剤により完全硬化させる。ここで半硬化シート材料は、フロー値を5~30%の範囲にするのが望ましい。フロー値が5%未満であると、シート材料表面に金属箔やエポキシ樹脂含浸ガラス繊維布を配置して加熱加圧したときに積層板にボイドが発生する。また、フロー値が30%を越えると板厚精度が悪くなる。

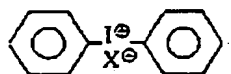
フロー値は、7×7cmのシート材料を温度160℃、圧力20kg/cm²で加熱加圧したとき次式で表わされるものである。

(フロー値 (%))

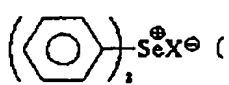
= 押し出した樹脂重量 / 初期重量 × 100

この様に硬化させた積層板は、耐熱性及び電気特性において通常のガラス繊維基材エポキシ樹脂板NEMAグレードG-10に近い性能を有しており、かつ打抜き加工性に優れていた。

本発明において使用する光活性化硬化剤はオキシラン環と反応する際、窒素などのガスを発生しないものであれば特に限定はしないが、本発明に

おいては  (X[⊖]はBF₄[⊖], PF₆[⊖], AsF₆[⊖], SbF₆[⊖])の構造をもつジアリル

ヨードニウム塩 (I式)  (X[⊖]はBF₄[⊖], PF₆[⊖], AsF₆[⊖], SbF₆[⊖])の構造をもつ

トリアリルスルホン塩 (II式)  (X[⊖]はBF₄[⊖], AsF₆[⊖], SbF₆[⊖])の構造をもつ

トリアリルセレンニウム塩

〔Ⅲ式〕が良好であつた。一方、熱活性化硬化剤は、ジシアニンジアミド、ジアミノフェニルスルホン、ジアミノジフェニルメタン、フェノールノボラック樹脂、無水メチルナジック酸などの高温で作用する硬化剤が適している。これを用いれば、エポキシ樹脂のスクリーン押出し機内におけるシリンダー安定性及び貯蔵安定性が良いためである。また、本発明で使用するエポキシ樹脂は、分子内に少なくとも2個以上のオキシラン環を有しておけば特に限定しないが常温において固体のものが望ましい。この場合スクリーン押出し機より押し出したシート材料の表面の粘着性がなく、生産性が良いためである。

本発明において用いられる非連続ガラス短繊維は0.2~10mmの繊維長のものが適当である。繊維長が0.2mm未満のときは補強効果が小さく、積層板の機械的強度が弱い。一方、10mmを越えるとガラス繊維同士がからみ合い均一分散が困難となる。ガラス短繊維の配合量はエポキシ樹脂100重量部に対し10~60重量部が適当であり、10重量部未満では補強効果が小さく、60重量部を越えると均一分散が困難である。

また、紫外線照射はカーボンアーク灯、キセノン灯、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯によるものが最も望ましいが200~600nm波長の紫外線を放射するものであれば限定しない。

次に本発明の実施例について説明する。

実施例 1

軟化点60~70℃のエポキシ樹脂100重量部に、ジシアニンジアミド3重量部、トリフェニルスルホンニウムヘキサフルオロアンチモネート2重量部、ベンジルジメチルアミン0.2重量部、平均長さ2~4mmの非連続ガラス短繊維50重量部を配合し、ヘンシエルミキサーにて40℃で20分間予備混練した。この配合物を83mmφ2軸押し出し機に投入し、シリンダー温度70℃にて厚さ1.2mm厚の押し出しシートを製造した。このシート材料の光源より10cmの距離から10分間紫外線を照射しフロー値を15%に調整した。

一方、エポキシ樹脂100重量部にジシアニンジアミド4重量部、ベンジルジメチルアミン0.2重量部を配合し、これをガラス繊維布に含浸した後乾燥してエポキシ樹脂含浸ガラス繊維布を得た。前

記紫外線を照射したシート材料の両表面にこのエポキシ樹脂含浸ガラス繊維布を配置し、160℃、20kg/cm²で加熱加圧し、1.6mm厚の積層板を作製した。

実施例 2

実施例1で得たシート材料の両表面に同様にエポキシ樹脂含浸ガラス繊維布を配置し、更にその片側に銅箔を置いて160℃、20kg/cm²で加熱加圧し、1.6mm厚片面銅張積層板を作製した。

実施例 3

軟化点60～70℃のエポキシ樹脂100重量部にジアリジアミド3重量部、ジフェニルエーテルニウムヘキサフルオロアンチモネート2重量部、ベンジルジメチルアミン0.2重量部、平均長さ2～4mmの非連続ガラス短繊維50重量部を配合し、ヘンシエルミキサーにて40℃で20分間予備混練した。この配合物を8.3mmφ2軸押し機に投入し、シリンダー温度70℃にて厚さ1.2mm厚の押し出しシートを製造した。このシート材料に光源より10cmの距離から3分間紫外線を照射し、フロー値を7%に調整した。このシート材料の両表面に実施例1で得たエポキシ樹脂含浸ガラス繊維布を配置し、更にその片側に銅箔を置いて、160℃、20kg/cm²で加熱加圧し1.6mm厚の片面銅張積層板を作製した。

比較例 1

軟化点60～70℃のエポキシ樹脂100重量部にジ*

*シアリジアミド4部ベンジルジメチルミン0.2重量部、平均長さ2～4mmの非連続ガラス短繊維50重量部を配合し、ヘンシエルミキサーにて40℃で20分間予備混練した。この配合物を8.3mmφ2軸

5 押し出し機に投入し、シリンダー温度70℃にて厚さ1.2mm厚の押し出しシートを製造した。このシート材料の両表面に実施例1で得たエポキシ樹脂含浸ガラス繊維布を配置し、更にその片側に銅箔を置いて、160℃、20kg/cm²で加熱加圧し、1.6mm厚片面銅張積層板を作製した。

比較例 2

軟化点60～70℃のエポキシ樹脂100重量部にトリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート2重量部、平均長さ2～4mmの非連続ガラス短繊維50重量部を配合し、ヘンシエルミキサーにて40℃で20分間予備混練した。この配合物を8.3mmφ2軸押し機に投入し、シリンダー温度70℃にて厚さ1.2mm厚の押し出しシートを製造した。このシート材料に光源より10cmの距離から紫外線を20分間照射した。このシート材料のフロー値は20%であつた。このシート材料の両表面に実施例1で得たエポキシ樹脂含浸ガラス繊維を配置し、更にその片側に銅箔を置いて、160℃、20kg/cm²で加熱加圧し1.6mm厚片面銅張積層板を作製した。

25 以上のそれぞれの積層板の性能を第1表に示す。

第 1 表

性能 \ 試料	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2
板厚精度(mm)	1.61～1.56	1.65～1.59	1.64～1.61	1.54～0.99	1.60～1.52
耐熱性 140℃ 30分	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	一部フクレあり
耐半田性(秒) 260℃	—	120以上	120以上	120以上	10秒

*JIS-6481に準拠

次に、使用するガラス短繊維の平均繊維長及び配合量について検討した結果を示す。

実施例 4

実施例1と同様にして得た1.6mm厚の押し出しシートに紫外線を光源より10cmの距離から20分間照射した。このシート材料を160℃、20/cm²で加熱加圧し、1.6mmの積層板を作製した。

比較例 3

軟化点60～70℃のエポキシ樹脂100重量部にジアリジアミド3重量部、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート2重量部、ベンジルジメチルアミン0.2重量部、平均繊維長0.1～0.2mmの非連続ガラス短繊維8重量部を配合し、ヘンシエルミキサーにて40℃で20分間予備混

練した。この配合物を83mmφ2軸押出し機に投入し、シリンダー温度70℃にて厚さ1.6mmの押出しシートを製造した。このシート材料に紫外線を光源より10cmの距離から20分間照射した。このシート材料を160℃、20kg/cm²で加熱加圧し、積層板を5

比較例 4

軟化点60~70℃のエポキシ樹脂100重量部にジシアンジアミド3重量部、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート2重量部、ベンジルジメチルアミン0.2重量部、平均繊維長10~12mmの非連続ガラス短繊維63重量部を配合し、ヘンシェルミキサーにて40℃で20分間予備混練した。この配合物を83mmφ2軸押出し機に投入し、シリンダー温度70℃にて厚さ1.6mmの押出しシートを製造した。しかし、ガラス繊維の分散が悪く

均一なシート材料を作製できなかった。

以上のそれぞれの積層板の曲げ強度を第2表に示す。

第 2 表

性能 \ 試料	実施例 1	実施例 4	比較例 3	比較例 4
曲げ強度 (kg/cm ²) [*]	33~46	15~19	7~9	—

*JIS-6481に準拠

第1表から明らかな様に、本発明によれば厚み精度のすぐれた積層板を提供でき、かつ従来のように溶剤を使用しないため衛生上安全であり、低価格で製造可能となる等その工業的価値は甚だ大なるものである。